

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開  
昭59—50075

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 35/58  
// C 22 C 29/00

識別記号  
1 0 3  
1 0 5

庁内整理番号  
7158—4G  
6411—4K

⑰ 公開 昭和59年(1984)3月22日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑱ 立方晶窒化ホウ素焼結体の製造法

⑲ 特 願 昭57—158828  
⑳ 出 願 昭57(1982)9月14日  
㉑ 発 明 者 牧昌和

塩尻市広丘高出1951—6

㉒ 出 願 人 昭和電工株式会社  
東京都港区芝大門1丁目13番9号  
㉓ 代 理 人 弁理士 菊地精一

明 細 書

1. 発明の名称

立方晶窒化ホウ素焼結体の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 立方晶窒化ホウ素100重量部にアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属又はこれらの窒化物を0.001～10重量部を添加し、立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域で加圧、加熱することを特徴とする、実質的に立方晶窒化ホウ素からなり、密度 $3.4 \text{ g/cm}^3$ 以上、ビッカース硬度 $4000 \text{ kg/mm}^2$ 以上の立方晶窒化ホウ素焼結体の製造法。

(2) 立方晶窒化ホウ素100重量部に六方晶窒化ホウ素50重量部以下、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属又はこれらの窒化物0.001～15重量部を添加し、立方晶窒化ホウ素の熱力学的安定領域で加圧、加熱することを特徴とする実質的に立方晶窒化ホウ素からなり、密度 $3.4 \text{ g/cm}^3$ 以上、ビッカース硬度 $4000 \text{ kg/mm}^2$ 以上の立方晶窒化ホウ素焼結体の製造法。

(1)

⑳ 発明の詳細な説明

本発明は立方晶窒化ホウ素(以下OBNと略記)焼結体の製造法に関する。

OBNはダイヤモンドとよく似た特性をもち、硬度についてはダイヤモンドに次ぐ硬さであるが、鉄との耐反応性及び熱的安定性の点ではダイヤモンドをしのぐ特性を有している。このためダイヤモンドで研削出来ない難加工性金属材料である高速度鋼、合金鋼、ニッケル及びコバルト合金、鋳鉄などの研削に適している。

OBNはこのような特徴を持つ一方ダイヤモンドに比べ著しく劈開し易い欠点がある。これはダイヤモンドが(111)面に4つの劈開面を持つのに対し、OBNは(110)面に6つの劈開面を持つためと言われている。このためOBNは衝撃力の強く要求される重研削には利用することが出来なかった。

このようなOBNの耐衝撃力の弱さを克服し、高速化、高切込化の要求に満足し得る特性を持たせるためにはOBNの微粒子を多結晶焼結体とし、

(2)

特定の劈開面を持たず、靱性の優れたものにすることが必要である。

OBN多結晶体はP.P.Bundyらにより約100Kbの高圧力下で六方晶窒化ホウ素(以下hBNと略記)から無触媒下で直接変換が可能とされているが、著しく高圧を必要とする欠点がある。

またOBN微粒子を焼結して多結晶体とすることも種々提案されている。しかしOBN自体は非常に焼結しにくいため、OBNに種々の添加剤を加えて焼結するのが普通である。例えばOBNにNi、Cr、W、Mo、 $Al_2O_3$ 等を添加してOBN密焼体としたもの(特公昭39-8948)、OBNにホウ化物、窒化物、酸化物及びAl等を添加した成形体がある(特公昭54-6759)。これらの密焼体あるいは成形体はいずれも添加剤を含有しており、その量が多いと当然成形体等の硬度が下り、反面少な過ぎると焼結がむずかしく焼結強度が劣る。

本発明は実質的にOBNのみからなる多結晶体の製造法を提供するものであり、この多結晶体は密度 $2.49/cm^3$ 、硬度 $4000 kg/cm^2$ 以上である。

(3)

は $N_2$ 、Ar等の不活性ガス中で行なうことが好ましい。

OBNに添加するアルカリ金属としてはLiが特に好ましい。アルカリ土類はBe、Mg、Ca、Sr、Ba等すべて使用することができる。またこれらは $Li_3N$ 、 $Mg_3N_2$ 、 $Ca_3N_2$ 等窒化物でもよい。

これらの金属は粉末化してOBN微粉に添加し、よく混合して用いることが好ましいが、金属の板とOBN微粉の成形体をサンドイッチ状に積層したものでも十分可能である。

添加する金属もしくは窒化物の量は重要であり、多過ぎると加圧、加熱処理後焼結体中に一部残留し、また少な過ぎると焼結作用上十分な効果が現れない。実験によれば本発明の目的の焼結体を得るにはOBN100重量部に対し、金属もしくは窒化物は0.001~10重量部とする必要がある。金属等は真空蒸着法等により添加する場合は極めてわずかの0.001重量部でも効果が認められる。

これらの混合物を図1に示すような形に組立て加圧、加圧処理する。勿論、この処理は図1の方

(5)

その用途は砥粒としての一般研削のみならず、バイトのような切削工具に特に適する。

本発明はOBN微粉もしくはこれに一定の範囲でhBN微粉を混合したものに特定の金属もしくはその窒化物を所定量添加し、OBNの安定領域下で加熱、加圧処理し、これらの金属等を残留させることなく、実質的にOBNのみからなる多結晶体を得ることを特徴とする方法である。

OBN微粉は細かいもの程よく、特に $36\mu m$ 以下が適する。粗過ぎると強度の大きな多結晶焼結体を得られない。hBNについても同様の粒度のものが適する。

OBN、hBNは予じめアルカリ処理あるいは真空焼成を行なうことが望ましい。その理由は粒表面の不純物を取り除くためである。

アルカリ処理としてはOBNの場合NaOH水溶液等で $100\sim 350^\circ C$ 、hBNの場合 $100\sim 300^\circ C$ 処理が適当である。

真空焼成はOBN $750\sim 1700^\circ C$ 、hBN $1000\sim 2000^\circ C$ の範囲が適し、雰囲気は真空中あるいは

(4)

法に限られるものでなく、その他種々の方法を採用することができる。いずれの場合もOBNの熱力学的安定領域、即ち約 $1200^\circ C$ 以上、約40Kb以上にする必要がある。

図1において、1は黒鉛円板、2は黒鉛抵抗熱体、3はパイロフィライト円板、4は3と同じ材料からなる円筒、5は食塩円板、6は食塩円筒、7はジルコニウム箔、8はOBN微粉と金属微粉等の混合物、即ち本発明における原料である。この組立体を周知の高温、高圧装置に装填し、前記の条件で処理する。処理時間は5~10分間あれば十分である。なお、前記で混合物8は予じめ常圧下等で加圧成形したものを用いることが好ましい。

OBNにhBNを混合する場合はOBN100重量部に対し、50重量部以下とする必要がある。この方法においてはhBNを高温、高圧処理でOBNに転換すると共にそのまま焼結体とするものである。従ってhBNは大部分がOBNに転換することが必要であり、特にhBNの添加量が多い場合は転換率が高いことが必要となる。しかしhB

(6)

Nが多い場合、その転換率を上げて焼結体中に実質的にhBNが残留しないようにすることはかなり困難である。このような理由からhBNは50重量部以下に限定される。

OBNとhBNの混合物に対して添加するアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属、又はこれらの鹽化物は前記のものと同様のものが使用される。その量は混合物100重量部に対し、0.001～15重量部の範囲である。そしてhBNの添加量が多い場合はこの範囲内で多目を選択することが望ましい。

本発明はこのように構成した原料組成物をOBNの安定領域下で処理し、実質的にOBNからなる焼結体とするものである。添加したアルカリ金属等は焼結体には殆んど残らない。高温、高压の処理中に焼結体外に排出してしまうものと考えられる。また若干の残存は後処理（水洗）で殆んど取除くことができる。その結果本発明の焼結体はOBNが約99%以上のものが得られる。そして密度は $3.49/\text{cm}^3$ 以上、ビッカース硬度は4,000

(7)

晶体であった。その大きさは直径23 $\mu\text{m}$ 、厚さ5 $\mu\text{m}$ である。その見掛け比重は2.46であり、ビッカース硬度は5,450  $\text{Kg}/\text{mm}^2$ であった。組成はOBN99%、不純物は $\text{B}_2\text{O}_3$ 、Fe、Ni等であった。

#### 実施例 2～10

実施例1と同じOBN微粉に表1に示す触媒を添加し、実施例1と同じ処理を行なった。結果は表1に示す。各サンプル共OBN粒子同志が焼結していることを走査型電子顕微鏡で確認した。

#### 実施例 11

実施例1と同じOBN微粉に触媒として金属MF粉末を0.5重量部と $\text{Li}_3\text{N}$ 粉末0.1重量部とを添加し、実施例1と同じ合成・処理を行なった。見掛け比重は2.46であり、ビッカース硬度は5,720  $\text{Kg}/\text{mm}^2$ であった。

#### 実施例 12

実施例1のOBN微粉とhBNをOBN/hBN = 2/1（重量比）に混合し、この100重量部に対し金属MF粉末を1.5重量部添加し、実施例1と同じ合成・処理を行なった。X線回折で同定したところ

(8)

$\text{Kg}/\text{mm}^2$ 以上である。

アルカリ金属等がhBNからOBNを合成する際の触媒として使用されることは周知である。本発明においても原料にhBNを添加した場合はアルカリ金属等はOBN合成の触媒の作用もするが、最も重要な役割はOBN粒子同志の焼結促進作用である。アルカリ金属等を介在させることにより、OBN安定領域下でOBN粒子接触面が一旦溶解し、再度OBN化すると同時に焼結すると推定される。

本発明で得られた焼結体は適宜加工してバイト等の切削工具に使用できる外、粉砕して適当な粒度にし、研削、研摩粒としても使用できる。

#### 実施例 1

OBNの微粉（2 $\mu\text{m}$ 以下、平均1.0 $\mu\text{m}$ ）に金属MF粉末を1.5重量部を添加し、十分混合した後常温下で仮成形（理論密度の65%）をし、図1の反応容器につめ、50  $\text{Kb}$ 、1,500 $^{\circ}\text{C}$ で10分間保持した。生成物を温水で洗浄し乾燥させた後X線回折で同定したところ、完全にOBNの単相の多結

(8)

表 1

実施例 No.	触 媒		処 理 条 件			見 掛 比 重	ビッカ- ース硬度
	種 類	量	圧 力	温 度	時 間		
2	MF	9.8	50	1,500	10	2.41	4100
3	MF	4.9	"	"	"	2.40	4320
4	MF	0.74	"	"	"	2.47	5610
5	Li	0.42	"	"	"	2.46	5210
6	$\text{Li}_3\text{N}$	0.70	"	"	"	2.42	4920
7	$\text{Mg}_2\text{N}_2$	2.0	"	"	"	2.44	5080
8	$\text{Ca}_3\text{N}_2$	2.0	"	"	"	2.40	4460
9	$\text{Sr}_3\text{N}_2$	2.0	"	"	"	2.43	4790
10	$\text{Ba}_3\text{N}_2$	2.0	"	"	"	2.41	4470
比較例 1	MF	14.7	"	"	"	2.18	弱過ぎて 測定不能

（触媒の量はOBN 100重量部に対する重量部）

るほはOBN単相の多結晶体でOBN95%であった。

#### 比較例 2

実施例1のOBN微粉とhBNをOBN/hBN =

(9)

$1/12$  (重量比) に混合し、その 100 重量部に対し金属 Mg 粉末 2.0 重量部を添加し、実施例 1 と同じ処理を行なった。X 線回折で同定したところ hBN がかなり残存しており結晶体自体も非常に多かった。

#### 実施例 13

OBN の微粉 ( $2\mu m$  以下、平均  $1.0\mu m$ ) を NaOH 溶液中に入れ 300℃ で 1Hr 熱処理した後中和、水洗、乾燥したもの 100 重量部に触媒として金属 Mg 0.8 重量部と  $Li_3N$  粉末 0.1 重量部を添加し、実施例 1 と同じ処理を行なった。得られた結体は見掛け比重は 3.47 でありビッカース硬度は 4900 Kg/mm<sup>2</sup> であった。

#### 実施例 14

OBN 微粉 ( $4\sim 8\mu m$ 、平均  $5\mu m$ ) 80 重量部と ( $2\mu m$  以下、平均  $1\mu m$ ) 20 重量部にこれら <sup>(100重量部)</sup> に対し  $Mg_3N_2$  粉末を 9.0 重量部を添加しよく混合した後常温下で仮成形をし、45Kb、1,200℃ で 2Hr 保持した。生成物を温水で洗浄した。得られた結体の見掛け比重は 3.44 で、ビッカース硬度は 5,200

Kg/mm<sup>2</sup> であった。

#### 実施例 15

実施例 1 と同じ条件で金属 Os 粉末を 2.4 重量部を添加した。X 線回折では完全に OBN 単相の多結晶体であり、見掛け比重は 3.44、ビッカース硬度は 4,900 Kg/mm<sup>2</sup> であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

図 1 は本発明の結体を製造するための原料の組立て構成を示す断面図である。

- 1 …… 熱鉛円板      2 …… 熱鉛抵抗発熱体
- 3 …… パイロフィライト円板
- 4 …… パイロフィライト円筒      5 …… 食塩円板
- 6 …… 食塩円筒      8 …… OBN 微粉と金属等との混合物

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 菊地 精一

図 1

